

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3409507号
(P3409507)

(45)発行日 平成15年 5 月26日 (2003. 5. 26)

(24)登録日 平成15年 3 月20日 (2003. 3. 20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 83/07

C 0 8 L 83/07

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

3/36

3/36

C 0 8 L 83/05

C 0 8 L 83/05

H 0 1 B 3/46

H 0 1 B 3/46

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平7-157132

(22)出願日

平成7年 5 月31日 (1995. 5. 31)

(65)公開番号

特開平8-325458

(43)公開日

平成8年12月10日 (1996. 12. 10)

審査請求日

平成12年 5 月29日 (2000. 5. 29)

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72)発明者

畔地 秀一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内

(72)発明者

吉田 武男

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内

(74)代理人

100079304

弁理士 小島 隆司

審査官 關 政立

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物

1

2

(57)【特許請求の範囲】

* 物 1 0 0 重量部

【請求項 1】 (1) 付加硬化型のシリコンゴム組成物*

(2) シリカ微粉末

1 ~ 1 0 0 重量部

(3) アルミニウム水酸化物

3 0 ~ 3 0 0 重量部

(4) 少なくとも 1 種のコバルトを含む金属酸化物

0. 1 ~ 2 0 重量部

を含有してなることを特徴とする高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物。

* ム組成物。

【請求項 2】 コバルトを含む金属酸化物と鉄を含む金属酸化物を併用した請求項 1 記載の高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物。

【請求項 4】 (4) 成分のコバルトを含む金属酸化物が Co_2O_3 及び/又は Co_3O_4 である請求項 1、2 又は 3 記載の高電圧電気絶縁体用シリコンゴム組成物。

【請求項 3】 鉄を含む金属酸化物が $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ である請求項 2 記載の高電圧電気絶縁体用シリコンゴム*

10 【請求項 5】 付加硬化型シリコンゴム組成物が、
(イ) 下記平均組成式 (1)



... (1)

(但し、式中 R^1 は置換又は非置換の一価炭化水素基であるが、 R^1 の 0. 0 1 ~ 2 0 モル% はアルケニル基で

ある。a は 1. 9 ~ 2. 4 の正数である。) で示される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオル

BEST AVAILABLE COPY

ガノポリシロキサン

100重量部

*



(但し、式中 R^1 は炭素数1~10の置換又は非置換の一価炭化水素基である。また、 b は0.7~2.1、 c は0.002~1で、かつ $b+c$ は0.8~3を満足す※

* (ロ) 下記平均組成式 (2)

... (2)

※る正数である。)で示される、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する常温で液体のオルガノハイドロジェンポリシロキサン

0.1~100重量部

触媒量

(ハ) 付加反応触媒

を主成分とするものである請求項1~4のいずれか1項記載の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加熱硬化により優れた高電圧電気絶縁体となるシリコーンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】送電線等に用いる碍子に使用される高電圧電気絶縁体は、一般に磁器製又はガラス製である。しかし、海岸沿いの地域や工業地帯のように汚染を受けやすい環境下では、高電圧電気絶縁体の表面を微粒子や塩類、霧等が通ることにより、漏れ電流が発生したり、フラッシュオーバーにつながるドライバンド放電等が起こるといった問題があった。

【0003】そこで、これらの磁器製又はガラス製の絶縁体の欠点を改良するために種々の解決法が提案されている。例えば、米国特許第3511698号公報には、硬化性樹脂からなる部材と白金触媒含有オルガノポリシロキサンエラストマーとからなる耐候性の高電圧電気絶縁体が提案されている。また、米国特許第4476155号公報に対応する特開昭59-198604号公報には、一液性の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物をガラス製品又は磁器製の電気絶縁体の外側表面に塗布することにより、湿気、大気汚染、紫外線等の野外におけるストレスの存在下においても前記電気絶縁体の有する高性能の電気性能を維持させる技術が提案されている。

【0004】更に、米国特許第3965065号公報に対応する特開昭53-35982号公報及び米国特許第5369161号公報に対応する特開平4-209655号公報には、加熱硬化によりシリコーンゴムとなるオルガノポリシロキサンとアルミニウム水和物との混合物を100℃よりも高い温度で30分以上加熱することに★

(1) 付加硬化型のシリコーンゴム組成物

100部(重量部、以下同様)

(2) シリカ微粉末

1~100部

(3) アルミニウム水酸化物

30~300部

(4) 少なくとも1種のコバルトを含む金属酸化物

0.1~20部

を含有してなることを特徴とする高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳細に説明する

★よって、電気絶縁性が改良されたシリコーンゴム組成物が得られることが提案されている。

【0005】しかしながら、前記の従来技術では、いずれも使用されているシリコーンゴム材料の高電圧電気絶縁性能が未だ十分満足できるものでなく、このため従来のシリコーンゴム組成物は、電気絶縁性能を向上させるためには多量のアルミニウム水酸化物を使用しなければならないが、これによりゴムの機械的強度が弱くなるという欠点があった。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、加熱硬化後に過酷な大気汚染或いは気候に晒される条件下でも耐候性、耐トラッキング性、耐アーク性、耐エロージョン性等の高電圧電気絶縁特性に優れたシリコーンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、付加硬化型のシリコーンゴム組成物、シリカ微粉末を含有するシリコーンゴム組成物に対して、アルミニウム水酸化物と少なくとも1種のコバルトを含む金属酸化物とを特定量併用して配合することにより、アルミニウム水酸化物とコバルトを含む金属酸化物との相乗効果によりシリコーンゴムの耐トラッキング性、更には耐エロージョン性、耐アーク性等の特性が大幅に向上し、高圧碍子として実用的な耐トラッキング性を得るためのアルミニウム水酸化物の充填量を減量することが可能であり、シリコーンゴム碍子の軽量化、機械的特性の改良にも寄与できること、それ故、耐候性、耐トラッキング性、耐アーク性、耐エロージョン性等の高電圧電気絶縁特性に優れたシリコーンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】従って、本発明は、

と、本発明の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物の第一成分は、付加硬化型のシリコーンゴム組成物である。

【0010】付加硬化型のシリコン組成物としては、* * (イ) 下記平均組成式 (1)



(但し、式中 R^1 は置換又は非置換の一価炭化水素基であるが、 R^1 の0.01~20モル%はアルケニル基である。 a は1.9~2.4の正数である。)で示される1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオル※



(但し、式中 R^2 は炭素数1~10の置換又は非置換の一価炭化水素基である。また、 b は0.7~2.1、 c は0.002~1で、かつ $b+c$ は0.8~3を満足す★10

※ ガノポリシロキサン

100重量部

(ロ) 下記平均組成式 (2)

★る正数である。)で示される、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する常温で液体のオルガノハイドロジェンポリシロキサン

0.1~100重量部

触媒量

(ハ) 付加反応触媒

を主成分とするシリコンゴム組成物が好適に使用される。

【0011】上記式(1)のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンにおいて、 R^1 は、好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~10の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水素基などが挙げられる。なお、各置換基はそれぞれ異なっているとしても同一であってもよいが、 R^1 中の0.01~20モル%、より好ましくは0.1~10モル%がアルケニル基であることが好ましく、また分子中に少なくとも平均2個のアルケニル基を有していることが必要である。なおまた、 R^1 は上記いずれでもよいが、アルケニル基としては、ビニル基、他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が好ましい。また a は1.9~2.4、好ましくは1.95~2.2の範囲の正数である。

【0012】上記式(1)のオルガノポリシロキサンは、その分子構造が直鎖状であっても、或いは $R^1 SiO_{(1-x)/2}$ で示されるモノオルガノシロキサン単位や $SiO_{(1-x)/2}$ 単位を含んだ分岐状であってもよいが、通常は主鎖部分が基本的に $R^1 SiO_{(1-x)/2}$ のジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖末端が $R^1 SiO_{(1-x)/2}$ のトリオルガノシロキシ単位で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが一般的である。また、分子中のアルケニル基は分子鎖末端或いは分子鎖途中のケイ素原子のいずれに結合したものであっても、また両方に結合したものであってもよいが、硬化性、硬化物の物性等の点から少なくとも分子鎖末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するものであることが好ましい。

【0013】上記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンの粘度は、25℃において100~1000000cps、特に500~500000cpsであることが望ましい。

【0014】上記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができ、具体的にはオルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡反応を行うことによって得ることができる。

【0015】また、上記式(2)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、 R^2 は R^1 と同様であるが、脂肪族不飽和結合を有しないものであることが好ましい。 b は0.7~2.1、好ましくは1~2、 c は0.002~1、好ましくは0.01~0.5で、かつ $b+c$ は0.8~3、好ましくは1.5~2.6、更に好ましくは1.8~2.2を満足する正数である。

【0016】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、付加反応触媒の存在下に前記(イ)成分の架橋剤として作用するものであり、分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に結合した水素原子(即ちSiH基)を有するものであり、このSiH基は分子鎖末端或いは分子鎖途中のいずれに位置するものであっても、また両方に位置するものであってもよい。

【0017】このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_3HSiO_{(1-x)/2}$ 単位と $SiO_{(1-x)/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_3HSiO_{(1-x)/2}$ 単位と $SiO_{(1-x)/2}$ 単位と $(C_6H_5)_3SiO_{(1-x)/2}$ 単位とからなる共重合体などを挙げることができる。

【0018】上記式(2)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、その分子構造が直鎖状、環状或いは分岐状であってもよいが、常温で液体であることが必要であり、その粘度は25℃において通常1~10000cps、好ましくは3~5000cps、特に5~1000cps程度であることが望ましく、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、通常分子中のケイ素原子の数が3~400、好ましくは4~200程度のものではよい。

【0019】なお、上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができる。

【0020】上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、通常第一成分(イ)成分)のオルガノポリシロキサン100部に対して0.1~100部、好ましくは0.3~50部、特に0.5~30部の範囲である。

【0021】また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、分子中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)が(イ)成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基に対してモル比で0.8~10、好ましくは1~5モル/モルとなるように配合することもできる。

【0022】付加反応触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテートなどの白金系触媒のほか、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等が挙げられる。この付加反応触媒の添加量は触媒量であり、通常第一成分に対して白金、パラジウム又はロジウム金属として0.1~500ppm、特に1~100ppmである。

【0023】上記付加硬化型シリコーンゴム組成物には、上記主成分以外に任意成分として例えば酸化カルシ*



で表され、平均粒子径が10μm以下のもの、通常0.1~10μm、特に0.5~9μmで、BET比表面積が0.5~10m²/gのものが好ましく使用される。

【0029】また、上記アルミニウム水酸化物は、表面処理を施してもよく、例えばシラン系、チタネート系のカップリング剤、ジメチルポリシロキサンオイル、ジメチルハイドロジェンポリシロキサンオイル等を使用して行うことが好ましい。

【0030】具体的にシラン系カップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジフェニルテトラメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルアミノシラン、グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、(エポ

*ウム、酸化マグネシウム等の遷移金属以外の金属酸化物、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属などのアルミニウム以外の金属水酸化物、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレン化合物などの付加反応制御剤等を本発明の効果を妨げない範囲で添加することができるが、シリカ微粉末、アルミニウム水酸化物、遷移元素含有金属酸化物は含有しない。

【0024】次に、第二成分のシリカ微粉末としては、その種類に特に限定はなく、従来のシリコーンゴム組成物に使用されているものを使用することができる。このようなシリカ微粉末としては、例えばBET法による比表面積が50m²/g以上、特に50~400m²/gの沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカや、平均粒子径が50μm以下、特に0.1~20μmの粉碎石英、珪藻土などが好適に使用される。

【0025】なお、これらのシリカ微粉末はそのまま用いても良いが、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、ポリメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理し、疎水性シリカ微粉末として用いてもよい。

【0026】上記シリカ微粉末の配合量は、第一成分100部に対して1~100部、好ましくは2~50部の範囲であり、1部に満たないと機械的強度が弱くなり、100部を超えると第三成分のアルミニウム水酸化物を高充填することが困難となる。

【0027】本発明では、第三成分としてアルミニウム水酸化物を使用するもので、この成分を配合することでシリコーンゴムの耐アーク性、耐トラッキング性等の電気絶縁性能を改善することができ、本発明組成物において必須のものである。

【0028】ここで、アルミニウム水酸化物としては、下記式(3)



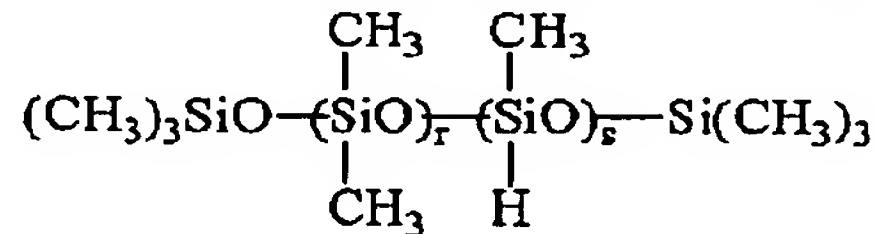
キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン及びクロロプロビルトリメトキシシラン等が例示される。

【0031】また、チタネート系カップリング剤としては、テトライソプロビルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、チタニウムアセチルアセテート、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムラクテート、オクチレングリコールチタネート、イソプロビルトリステアロイルチタネート、イソプロビルトリス(ドデシルベンゼンスルホン)チタネート、イソプロビルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオ

クチルピロホスフェート) エチレンチタネート等が例示される。

【0032】更に、ジメチルポリシロキサンオイルとしては、環状又は直鎖状の25℃における粘度が0.65～100センチストークスのものが好適に使用される。

【0033】また、メチルハイドロジェンポリシロキサ＊



【0035】なお、上記式中rは0～50、好ましくは0～25の整数であり、sは1～50、好ましくは2～25の整数である。rが50を超えると粘度が高く、処理し難くなる場合があり、sが50を超える場合も同様に粘度が高く、表面が濡れ難くなる場合がある。

【0036】本発明では、上記表面処理剤の中でもオルガノシラザン類、特にヘキサメチルジシラザン等のヘキサオルガノジシラザン類がより好ましく使用される。

【0037】上記表面処理剤は、アルミニウム水酸化物100部に対して1～50部、特に5～30部の範囲で20 使用することが好ましく、1部に満たないと処理剤としての効果がない場合があり、50部を超えると工程上無駄となりコスト的にも不利な場合がある。

【0038】アルミニウム水酸化物の表面処理は、一般的周知の技術により処理することができ、例えば予めアルミニウム水酸化物に直接処理しても他の成分と混練しながら処理しても良いが、特に予め直接処理することが好ましい。具体的には、常圧で密閉された機械混練装置に、或いは流動層にアルミニウム水酸化物と処理剤を入30 れ、必要に応じて不活性ガス存在下において室温或いは熱処理にて混合処理し、混練後乾燥することにより調整することができる。なお、場合により各処理剤に合わせて触媒を使用して処理を促進しても良い。

【0039】第三成分のアルミニウム水酸化物の配合量は、第一成分100部に対して30～300部、好ましくは50～250部の範囲であり、30部に満たないと硬化後の組成物が必要な耐アーキ性や耐トラッキング性を得られないものとなり、300部を超えると組成物への充填が困難となり、加工性が悪くなる。

【0040】本発明では、第四成分として少なくとも1 40 種のコバルトを含む金属酸化物を使用するもので、上記金属酸化物を特定量配合することで上記第三成分のアルミニウム水酸化物との相乗効果によりシリコーンゴムの耐トラッキング性、耐エロージェン性、耐アーキ性等を更に向上することができるものである。この場合、コバルトを含む金属酸化物としては、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 が好ましく使用される。上記コバルトを含む金属酸化物には、更にコバルト以外の遷移金属元素を含む金属酸化物を併用してもよい。

【0041】ここで、遷移金属元素とは、メンデレーエ

＊ンとしては、分子構造が直鎖状、分岐状、環状、網目状のいずれでもよいが、下記一般式(4)で示される直鎖状のものが望ましく使用される。

【0034】

【化1】

…(4)

フの周期表の21番のScから0番のZnまでの第一遷移元素群、39番のYから48番のCdまでの第二遷移元素群、72番のHfから80番のHgまでの第三遷移元素群をいうが、更に内遷移元素として57番のLaから71番のLuまでのランタノイド元素、89番のAcから103番のLrまでのアクチノイド元素も含まれる。これら遷移金属元素の中では、鉄、セリウムが好適である。

【0042】本発明においてコバルト以外の遷移金属元素を含む金属酸化物としては、上記遷移元素から選ば20 れる1種を単独で又は2種以上を組み合わせた金属を含む金属の酸化物、或いは遷移元素を少なくとも1つ含む金属の酸化物の混合物を使用することが可能であり、 MoO_3 、 Ce_2O_3 、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 NiO_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 PdO_2 、 MnO_2 、 ZnO 、 RuO_2 、 Ni_3O_4 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 、 WO_3 等が例示されるが、コバルトを含む金属酸化物に鉄を含む金属酸化物を併用することが好ましい。

【0043】上記コバルトを含む金属酸化物及びコバルト以外の遷移金属元素を含む金属酸化物は、平均粒径が100μm以下、特に70μm以下であることが好ま30 し、平均粒径が100μmを越えると分散性が悪くなり、均一な配合が困難となる場合がある。

【0044】第四成分のコバルトを含む金属酸化物の配合量は、第一成分100部に対して0.1～20部、好ましくは0.3～17部の範囲であり、0.1部に満たないと期待する耐トラッキング性の向上が得られず、20部を超えると得られるゴム強度が十分でなくなり、また水酸化アルミニウムを高充填できなくなったり、トラッキング性に更なる利点を上げることができない。な40 お、コバルト以外の遷移金属元素を含む金属酸化物を併用する場合は、コバルト及びコバルト以外の遷移金属元素を含む金属酸化物の合計で上記の配合量とする。

【0045】本発明のシリコーンゴム組成物には、更に必要によりその目的に応じて各種の添加剤、例えば上記遷移金属元素を含まない金属酸化物、金属炭酸塩、カーボン等を添加することができ、また目的とする特性を損なわない限り顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、酸化防止50 剤等を添加してもよい。なお、これら任意成分の添加量

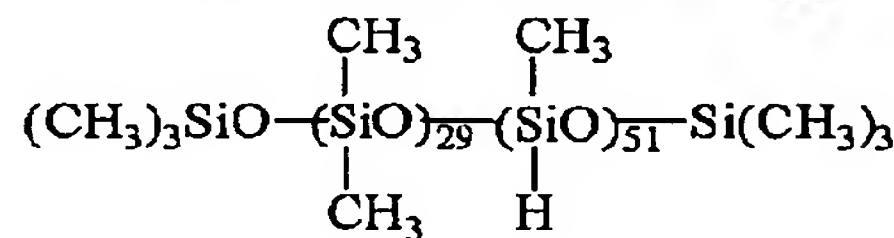
は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0046】本発明のシリコーンゴム組成物は、上記した第一乃至四成分、任意成分を常温で均一に混合するだけでも得ることが可能であるが、必要に応じて第一成分中の上記（ロ）、（ハ）成分以外の必須成分、任意成分をブラネラリーミキサーやニーダー等で100～200℃の範囲で2～4時間熱処理し、その後（ロ）、（ハ）成分を混合して硬化成形してもよい。成形方法は、混合物の粘度により自由に選択することができ、注入成形、10 圧縮成形、射出成形、押し出し成形、トランスファー成形等いずれの方法を採用しても良い。その硬化条件は、通常80～200℃で3分～3時間加熱することができる。

【0047】

【発明の効果】本発明の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物は、過酷な気候や汚染に晒された条件下でも耐トラッキング性、耐エロージョン性、耐アーク性等の高電圧電気特性に優れるだけでなく、耐候性、撥水性にも優れたシリコーンゴムを与え、このシリコーンゴムは20 高圧碍子等の高電圧電気絶縁体として有用である。

【0048】以下、実施例、参考例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重*



【0051】【参考例4】

表1に示すように第一成分中の（イ）成分として両末端がそれぞれトリビニルシロキシ基で封鎖された25℃の粘度が30000cpsのジメチルポリシロキサン（オルガノポリシロキサンb）100部を使用する以外は実施例1と同様に第二、第三、第四成分を加熱混合し、更に有機過酸化物としてジクミルパーオキサイド0.6部を加え、室温にて均一になるまで混合し、シリコーンゴム組成物を得た。このシリコーンゴム組成物を165℃で10分間加熱硬化させた後、更に200℃で4時間二次硬化させ、それぞれ128mm×44mm×6mm（厚み）のシリコーンゴムシートを得た。

【0052】【比較例1～3】

表1に示す成分を使用し、実施例1と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。次に、上記実施例、参考例及び比較例で得られたシリコーンゴムシートについて、下記方法でトラッキング試験を行った。結果を表1に示す。

トラッキング試験方法：

ASTM D-2303-64Tの規格に準じて行った。即ち、荷電圧4kVで電極間距離50mmの間に汚染液（0.1%NH₄Clと0.02%非イオン界面活

*量部である。

【0049】【実施例1、2、参考例1～3】

表1に示すように第一成分中の（イ）成分として両末端がそれぞれジメチルビニルシロキシ基で封鎖された25℃の粘度が5000cpsのジメチルポリシロキサン（オルガノポリシロキサンa）、第二成分のシリカ微粉末として湿式シリカ（ニブシルLP、日本シリカ工業社製、BET比表面積180m²/g）、第三成分として平均粒径8μm、BET比表面積2cm²/gのアルミニウム水酸化物、第四成分として平均粒径が100μm以下の表1に示す各遷移金属酸化物をそれぞれ表1に示す量で配合し、150℃でブラネラリーミキサーにて2時間攪拌混合した後、室温に冷却した。更に、残りの第一成分中の（ロ）成分として下記式（5）で示されるジメチルハイドロジェンポリシロキサン、（ハ）成分として塩化白金酸の1%2-エチルヘキサノール溶液、更に反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノールをそれぞれ表1に示す量で加え、均一混合し、シリコーンゴム組成物を得た。このシリコーンゴム組成物を120℃で10分間加熱硬化してそれぞれ128mm×44mm×6mm（厚み）のシリコーンゴムシートを得た。

【0050】

【化2】

…(5)

性剤の水溶液）を0.6ml/minの速さで上部電極から滴下して、トラッキングが発生して導電するまでの時間と、それによって起こる侵食損失重量（重量%）を測定した。

侵食損失重量：

ゴムシートの一部が上記試験をする間、熱やアークにより劣化し、侵食される。この侵食量は次式で算出した。

侵食量＝（侵食によって失った重量／試験前のシート全体の重量）×100

【0053】表1の結果より、本発明のシリコーンゴム組成物は、耐トラッキング性及び耐エロージョン性に優れ、特にアルミニウム水酸化物とコバルトの酸化物の相乗効果によって耐トラッキング性が大幅に向上することが確認された。また、本発明のシリコーンゴム組成物は、高圧碍子として実用的な耐トラッキング性を得るための、従来のアルミニウム水酸化物の充填量を減量することが可能であり、シリコーンゴム碍子の軽量化、機械的特性の改良に寄与できることが確認された。

【0054】

【表1】

| 成分(部) | | 実施例 | | 参考例 | | | | 比較例 | | |
|-------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| (1) | (イ)オルガノポリシロキサンa | 94 | 94 | 94 | 94 | 94 | - | 94 | 94 | 94 |
| | (イ)オルガノポリシロキサンb | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - |
| | 有機過酸化物 | - | - | - | - | - | 0.6 | - | - | - |
| | (ロ)オルガノハイドロジェンポリシロキサン | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | - | 6 | 6 | 6 |
| | (ハ)白金系触媒 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | - | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | 反応制御剤 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | - | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (2) | 湿式シリカ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 35 | 5 | 5 |
| (3) | アルミニウム水酸化物 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 10 | 100 | 200 |
| (4) | Co ₂ O ₃ | 1 | 1 | - | - | - | 1 | 1 | - | - |
| | MoO ₃ | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - |
| | Ce ₂ O ₃ | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - |
| | FeO・Fe ₂ O ₃ | - | 1 | - | - | 1 | - | - | - | - |
| トラッキング(時間) | | 9.5 | 11.2 | 7.3 | 8.5 | 7.7 | 8.5 | 1.0 | 2.2 | 8.0 |
| 侵食損失係数(重量%) | | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 2.05 | 1.08 | 0.04 |

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭52-32950(JP, A)
 特開 平4-209655(JP, A)
 特公 昭50-15318(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 83/05

C08L 83/07

H01B 3/46

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.